

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS COMPUESTAS DE ACETATO DE CELULOSA-POLIANILINA CON APLICACIÓN POTENCIAL EN PROCESOS DE ELECTRODIÁLISIS E INTERCAMBIO IÓNICO

F. Rodríguez^{1*}, M.M. Castillo-Ortega¹, J.C. Encinas², V.M. Castaño²
F. Brown¹, V.M. Sánchez-Corrales³ y M. Pérez-Tello³.

^{1*} Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales s/n, Col. Centro, Hermosillo, Sonora, 83000, México. francisco11@correoa.uson.mx

² Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM, A.P. 1-1010, Querétaro, Querétaro 76000, México

³ Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Sonora, Blvd. Luis Encinas y Rosales s/n, Col. Centro, Hermosillo, Sonora, 83000, México

Resumen

En el presente trabajo se sintetizaron membranas compuestas de acetato de celulosa modificadas con poli(ácido acrílico) agregándole distintos plastificantes como el dimetil fatalato, dietil fatalato, trifenil fosfato y usando la mezcla de los tres plastificantes, estas membranas fueron recubiertas con polianilina-cloruro (PANi-Cl).

Por medio de difracción de rayos X se estudio el efecto de los plastificantes sobre la cristalinidad de la PANi-Cl sintetizada sobre la superficie de las membranas y se evaluó su efecto sobre la conductividad eléctrica del material compuesto. Por ultimo se probaron las membranas compuestas sintetizadas en procesos de intercambio iónico para la adsorción de oro de soluciones de yodo-yoduro.

Introducción

La polianilina (PANI) es uno de los polímeros electroconductores más intensamente estudiados debido a sus propiedades eléctricas, electroquímicas, ópticas y a su gran estabilidad ambiental que le confiere un uso potencial en muchas aplicaciones incluyendo sensores, baterías recargables, recubrimientos anticorrosivos, pantallas electrocrómicas, membranas selectivas, etc [1-7].

En la actualidad se han fabricado una gran cantidad de materiales compuestos basados en mezclas de polianilina con materiales aislantes como lo son el acetato de celulosa [8-10] y el poli(metil metacrilato) [11] obteniendo buenos valores de conductividad eléctrica. El uso de membranas poliméricas en procesos de separación y filtración es un campo de estudio atractivo para la comunidad científica, debido a que su aplicación la encontramos día a día en nuestra vida, un ejemplo claro es la desalinación del agua vía osmosis inversa [12-14].

En el presente trabajo de investigación nosotros sintetizamos membranas de acetato de celulosa modificadas con poli(ácido acrílico) agregandole distintos plastificantes y recubiertas con polianilina. Estudiamos el efecto que poseen los plastificantes sobre la conductividad eléctrica de las membranas sintetizadas y realizamos estudios de intercambio iónico para la recuperación de oro.

Sección experimental

Materiales.

Acetato de celulosa (AC), Aldrich. Poli(ácido acrílico, sal de sodio) (PAA) 35% W P.M. 15000, Aldrich. Ácido acético glacial, Sigma. Ácido clorhídrico, Merck. Persulfato de amonio, Fermont. Dimetil ftalato 99% (DMF), Aldrich. Dietil ftalato 99% (DEF), Aldrich. Trifenil fosfato 99% (TFF), Aldrich. Anilina Merck, fue destilada a utilizando vacío en atmósfera de nitrógeno antes de usarse. Yoduro de potasio, Fermont. Yodo resublimado, Fermont. Oro, polvo 99.99%, Aldrich.

Preparación de membranas de acetate de celulosa.

Se preparó un lote de membranas de acetato de celulosa modificadas con poli(ácido acrílico) sin plastificar de acuerdo a un trabajo previo [15] y cuatro lotes de membranas modificadas con poli(ácido acrílico) usando diferentes plastificantes.

Para la preparación de las membranas sin plastificar (lote A) 4 gramos de acetato de celulosa fueron disueltos en 50 mL de ácido acético glacial, bajo agitación constante durante 4 h. Enseguida se adicionaron 5 mL de (PAA) utilizando agitación constante por una hora.

Se prepararon cuatro lotes de membranas plastificadas tomando como base la solución anterior. Al primer lote se le agregó el plastificante DMF (lote B) a el segundo el DEF (lote C) a el tercero TFF (lote D) para estos tres lotes se utilizó una relación en peso de AC:PAA:plastificante de 100:50:25. Finalmente para las membranas del lote E se utilizó una mezcla de los tres plastificantes en una relación en peso DMF:DEF:TFF 25:25:2 relación comúnmente utilizada para plastificar al acetato de celulosa [16]. Todas las soluciones se dejaron reposar por tres días.

Para la obtención de las membranas se utilizó el mismo procedimiento para cada lote. Primero se coloca una alícuota de la solución sobre una placa de vidrio redonda de 10 cm de diámetro que sirve como molde, se escurre el exceso dejando la placa cubierta solo por una fina capa de solución. Se deja reposar la membrana durante 3 minutos sobre una mezcla de agua desionizada con hielo. Posteriormente se sumerge en esta mezcla durante 15 minutos, la membrana se despegas del molde, se lava en la misma mezcla y se deja secar a temperatura ambiente durante 24 horas sobre un papel filtro.

Recubrimiento de membranas con polianilina

El recubrimiento se llevo a cabo de acuerdo a un trabajo anterior [15]. Las membranas se recortaron en tiras para facilitar su recubrimiento. Se sumergieron por 5 minutos en un vaso de precipitado que contenía la solución de anilina. Posteriormente se sacaron y se sumergieron en un vaso que contenía una solución de persulfato de amonio durante 5 minutos. Finalmente se sacaron y se pusieron a secar a temperatura ambiente durante 24 horas. Se utilizó una solución de anilina 0.5M. la anilina se disolvió en HCl 0.02M.

Aplicación potencial como membrana de intercambio iónico

Para esta prueba se utilizó una solución de complejo oro-yoduro conteniendo 20ppm de Au cuya concentración fue verificada por absorción atómica. Pedazos de membranas se sumergieron en la solución de oro-yoduro utilizando agitación magnética constante durante 12 h, enseguida se retiraron los pedazos de membranas y la solución fue analizada por absorción atómica. Se varió la relación sólido/líquido mg de membrana/mL de solución.

Caracterización. La morfología de las membranas fue estudiada utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL 5410LV operado a 15 kV. La medición de

conductividad eléctrica fue realizada por el método estándar de dos puntos. Los análisis térmicos TGA y DTA fueron hechos utilizando un equipo SDT 2960 simultaneo DSC-TGA. Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos en un difractómetro Rigaku Geigerflex operado con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) y monocromador de grafito. La concentración de oro fue determinada por absorción atómica utilizando un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo 2100.

Resultados y discusión.

En la figura 1 se muestra las microfotografías de SEM de la superficie y de la sección transversal de cada lote de membranas plastificadas y recubiertas con polianilina. El tamaño de poro en el caso del lote B fue entre $3\text{-}11 \mu\text{m}$ de diámetro (fig 1a), para el lote C de $6 \text{ a } 15 \mu\text{m}$ (fig 1c), para el lote D de $3 \text{ a } 11 \mu\text{m}$ (fig 1e) y en el caso de la mezcla de los tres plastificantes (lote E) muestra poros con diámetros de hasta $154 \mu\text{m}$ (fig. 1g) el tamaño de poro en cada lote de membrana es más grande que el reportado en un trabajo previo para membranas sin plastificar el cual oscila entre $0.5\text{-}2 \mu\text{m}$ [15] este incremento es atribuido a la disolución en agua de parte del plastificante durante la formación de la membrana en el baño de coagulación. Las figuras 1b, 1d, 1f y 1h muestran las imágenes de SEM de la sección transversal de las membranas plastificadas, donde se pudo observar que las membranas presentan una estructura asimétrica y que el tamaño de poro varía a través de la sección transversal de la membrana. El hecho de ser una membrana asimétrica tiene la ventaja de que el tamaño de poro superficial para su aplicación debido que el diámetro de poro disminuye a través de la sección transversal de la membrana pudiendo separar materiales pequeños.

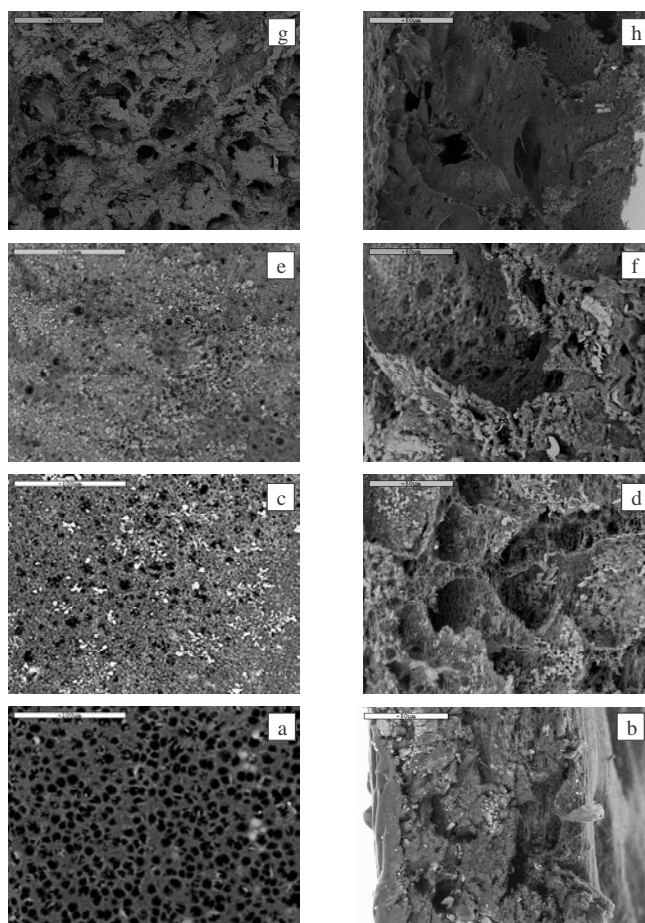


Figura 1. Microfotografías de SEM de membranas recubiertas con polianilina.

En la tabla 1 se presentan los valores de conductividad eléctrica obtenidos para cada lote de membrana. Se observa claramente que la incorporación de los plastificantes aumenta la conductividad eléctrica de las membranas. La conductividad eléctrica de las membranas plastificadas fue incrementada hasta en dos ordenes de magnitud con respecto a las membranas sin plastificar [15]. Se puede observar con el aumento del diámetro de poro es acompañado un incremento en conductividad eléctrica, esto en relación a las membranas sin plastificar que una vez recubiertas con PANI presentan un tamaño de poro menor y hasta 2 ordenes de magnitud menor que las membranas plastificadas. Al tener tamaño de poro mas grandes se le facilita el camino a la PANI para atravesar la membrana y crear una membrana electroconductora. Por otra parte el hecho de usar plastificantes ayuda a dar mas orden a las cadenas de PANI y entre mayor orden se facilita el mecanismo de conducción por lo tanto aumenta la conductividad eléctrica [17]. En la figura 2 se muestran los patrones de difracción de rayos X para cada lote membrana.

Tabla 1. Valores de conductividad eléctrica de membranas.

	Conductividad eléctrica ($S\ cm^{-1}$)
Lote A [17]	1.51×10^{-5}
Lote B	3.68×10^{-4}
Lote C	2.21×10^{-4}
Lote D	1.37×10^{-3}
Lote E	5.57×10^{-4}

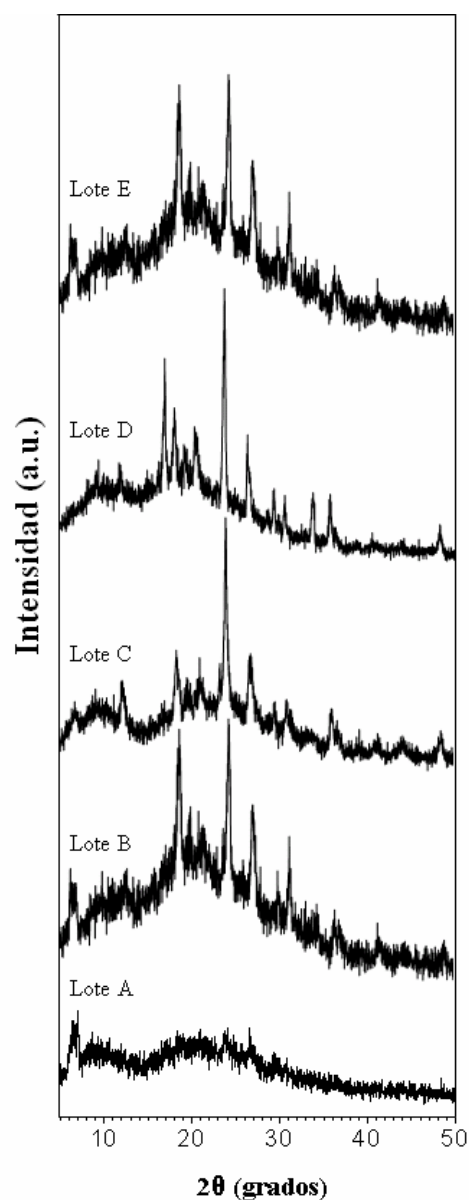


Figura 2. Patrón de difracción de rayos X para cada lote de membrana.

Por ultimo las membranas fueron probadas en procesos de intercambio iónico en la recuperación de oro cuyos resultados obtenidos se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Ensayo de adsorción de oro

Relación S/L (mg/ml)	[Au inicial] ppm	[Au final] ppm	Fracción de Au extraído	mg Au/g membrana	Au ppm/g membrana
1	20	18.8	0.06	1.1861	4.8
5	20	14.8	0.26	1.04	10.4
10	20	11.4	0.43	0.86	8.6

Conclusiones

El uso de los plastificantes ayuda a ordenar las cadenas de polilianilina facilitando el mecanismo de conducción y por consiguiente incrementa la conductividad eléctrica de las membranas. Se concluye que las membranas poseen una aplicación potencial en procesos de electrodiálisis e intercambio iónico.

Agradecimientos

F. Rodriguez agradece al CONACYT por la beca otorgada para la realización de sus estudios de doctorado.

Referencias

- [1] Tallman, D. E., Wallace, G. Polyaniline. *Synth Met.* 1997. 90:13-18
- [2] Randriamahazaka, H., Vidal, F., Dassonville, C., Chevrot, D. 2002.128:197-204
- [3] McCarthy, P. A., Huang, J., Yang, S. C. *Langmuir.* 2002. 18:259-263
- [4] Wang, J. Polyaniline. *Synth. Met.* 2002. 9312:1-4
- [5] Li, W., McCarthy, P. A., Liu, D., Huang, J.. *Macromolecules.* 2002. 35:9975-9982
- [6] Kinlen, P. J., Liu, J. Ding, Y. *Macromolecules.*1998. 31:1735-1744
- [7] Madathil, R. *Synth. Met.* 2005. 150:123-126
- [8] Prón , A., Zagorska, M., Nicolau, Y., Nechtschein, M. *Synth. Met.* 1997. 84: 89-90
- [9] Neves, S., De Paoli, M.-A. *Synth. Met.* 1998. 96:49-54
- [10] Al-Ahmed, A., Mohammad, F., Rahman M.. *Synth. Met.* 2004. 144:29-49
- [11] Niziol, J., Laska, J.. *Synth. Met.* 1999. 101: 720-721
- [12] Estrada, R. F., Gayoso, C.A., Castaño, V.M. *e-Polymers.* 2002. 54:1-5
- [13] Zhou, Q., Zhang, L., Wang, B. *Polymer.* 2003. 44:1733-1799
- [14] Ferjani, E., Lajimi, R.H., Deratani A., Roudesli, M. S. *Desalination.* 2002. 146:325-330
- [15] Encinas, J. C., Castillo-Ortega M. M., Rodríguez F., Castaño V. M. *Eur. Polym. J.*, submitted for publication
- [16] Pron, A., Nicolau F., Genouud, M. *J. Appl. Polym. Sci.* 1997. 63:971-977
- [17] Doufour, B., Rannou, p., Fedorko, P. *Chem Mater.* 2001. 13:4032-4040